



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 4/28, 2/38, 136/04	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/46593 (43) Date de publication internationale: 11 décembre 1997 (11.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00973 (22) Date de dépôt international: 3 juin 1997 (03.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/06875 4 juin 1996 (04.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BOUTEVIN, Bernard [FR/FR]; 2, rue Anselme Mathieu, F-34090 Montpellier (FR). CERF, Martine [FR/FR]; 31, allée Jacques Villon, F- 27300 Bernay (FR). PRADEL, Jean-Laurent [FR/FR]; Rue Guillaume de la Tremblaye, F-27300 Bernay (FR). (74) Mandataire: NEEL, Henry; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR PREPARING TELECHELIC 1,3-DIENE OLIGOMERS BY THE CONTROLLED FREE RADICAL POLYMERIZATION OF 1,3-DIENES IN PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL (54) Titre: PROCEDE DE PREPARATION D'OLIGOMERES DE 1,3-DIENE TELECHELIQUES PAR POLYMERISATION RADI- CALAIRE CONTROLEE DE 1,3-DIENES EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE (57) Abstract <p>The invention features a method for preparing telechelic 1,3-diene oligomers that consists in effecting the free radical polymerization of at least one 1,3-diene with a heat sensitive polymerization initiator such as hydrogen peroxide in the presence of a stable nitroxide radical. The invention also features as new products the said telechelic 1,3-diene oligomers and their use for obtaining di- or multi-blocks.</p> (57) Abrégé <p>La présente invention concerne un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques qui consiste à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins un 1,3-diène avec un amorceur thermosensible tel que l'eau oxygénée en présence d'un radical nitroxyde stable. L'invention concerne également à titre de produits nouveaux lesdits oligomères de 1,3-diène téléchéliques et leur utilisation pour l'obtention de copolymères di- ou multiblocs.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROCEDE DE PREPARATION D'OLIGOMERES DE 1,3-DIENE TELECHELIQUES PAR
POLYMERISATION RADICALEIRE CONTROLEE DE 1,3-DIENES EN PRESENCE D'UN
RADICAL LIBRE STABLE.

5

La présente invention concerne un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques par polymérisation radicalaire de 1,3-diènes en présence d'un radical libre stable.

L'invention concerne également à titre de produits nouveaux lesdits
10 oligomères de 1,3-diène téléchéliques et leur utilisation pour l'obtention de copolymères di- ou multiblocs.

Par oligomères de 1,3-diène téléchéliques on désigne selon la présente invention des oligomères porteurs à l'une de leurs extrémités (ou aux deux) de groupes fonctionnels, capables de réagir
15 avec d'autres molécules.

A titre d'exemple de tels groupes fonctionnels, on peut citer les fonctions hydroxyle (-OH), cyano (-CN), amine (-NH₂), carboxylique (-COOH).

Une méthode courante pour obtenir de tels oligomères est
20 d'effectuer la polymérisation radicalaire des 1,3-diènes en amorçant la polymérisation avec un amorceur radicalaire thermosensible tel que le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou un composé azodinitrile.

La fonctionnalité est apportée ainsi par l'amorceur lui-même (H₂O₂) ou peut résulter d'une réaction ultérieure (réduction des fonctions
25 nitrile apportées par l'azodinitrile en fonctions -CH₂NH₂).

Ainsi, les oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques sont obtenus industriellement par polymérisation radicalaire du butadiène amorcée par le peroxyde d'hydrogène en milieu alcoolique (US 3,392,118 - US 3,427,366).

30 Cette façon d'opérer conduit à des oligomères ayant une polymolécularité et une fonctionnalité moyenne élevées.

En formulation polyuréthane, de tels produits conduisent à des matériaux plus ou moins réticulés dû notamment à un excès de fonctions hydroxyle.

35 Les radicaux libres stables sont des composés qui ont été largement utilisés dans le cas de la polymérisation radicalaire pour l'étude des premières étapes d'addition. C'est-à-dire qu'ils ont permis de mieux connaître l'étape d'amorçage : $I^\bullet + M \rightarrow IM^\bullet$



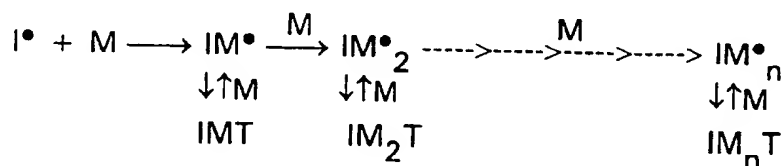
où I est le radical issu de l'amorceur et M le monomère, en bloquant immédiatement la croissance des radicaux IM^\bullet .

La littérature signale de nombreux exemples de telles études avec les monomères tels les (meth)acrylates et le styrène (E.Rizzardo et al. Aust.J.Chem., vol. 35, pp 2013-2024, 1982) ou les monomères vinyliques (G.Moad et al. Polymer Bulletin, vol. 6, pp 589-593, 1982).

A titre d'illustration de tels composés on peut citer le 2,2-diphenylpicrylhydrazyle (DPPH) et tout particulièrement les nitroxydes.

Les nitroxydes ont été également utilisés en polymérisation radicalaire pour mieux contrôler l'étape de propagation et pour limiter les réactions de terminaisons classiques.

Le mécanisme ci-après est couramment proposé :



où I est le radical issu de l'amorceur, M le monomère et T le nitroxyde.

Selon l'équilibre espèces actives-espèces piégées, le temps de polymérisation peut être considérablement allongé. Cet équilibre est déplacé par la nature de T, le solvant et la température. Néanmoins, pour limiter les réactions de terminaison, la concentration en espèces actives doit rester faible.

La polymérisation radicalaire en présence de nitroxyde a été très étudiée notamment pour la polymérisation du styrène.

Ainsi, dans la demande de brevet internationale WO 94/11412, on décrit un procédé de polymérisation radicalaire du styrène, notamment en présence d'un radical libre stable et de peroxyde de benzoyle, comme amorceur de polymérisation.

Les polystyrènes obtenus ont une polymolécularité étroite (1,1 à 2) et des masses moléculaires élevées (100 000 environ).

Les références suivantes concernent également la polymérisation radicalaire de monomères tels que les polyoléfines (US 5,449,724), les (méth)acrylates d'alkyle (US 5,412,047) en présence d'un nitroxyde.



On a maintenant trouvé un procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques par polymérisation radicalaire contrôlée, ledit procédé consistant à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins un 1,3-diène, en milieu dispersé, avec un amorceur
 5 thermosensible tel que l'eau oxygénée ou un azodinitrile ; ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un radical libre stable.

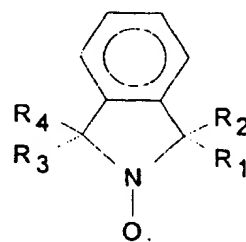
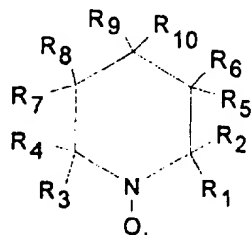
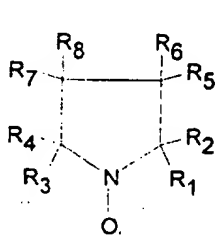
A titre d'illustration de 1,3-diènes utilisables selon la présente invention on peut citer, le 1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl1,3-
 10 butadiène, l'isoprène, le 2-chloro1,3-butadiène. La présente invention concerne tout particulièrement la polymérisation radicalaire du 1,3-butadiène.

A titre d'illustration d'azodinitriles utilisables selon la présente invention comme amorceur de polymérisation, on peut citer :

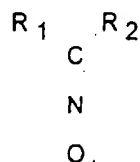
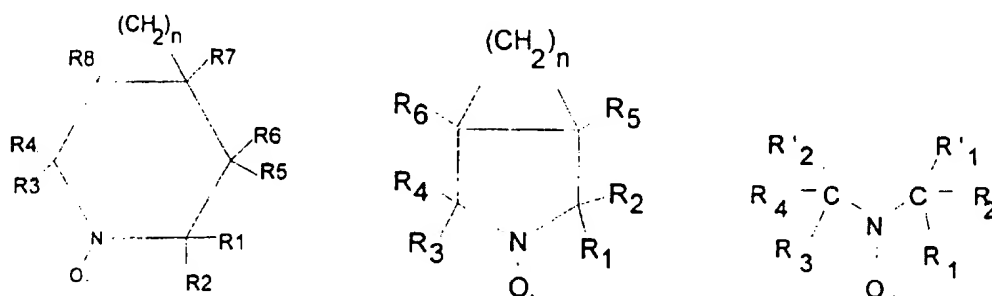
- 15 - le 2,2'-azobisisobutyronitrile,
 - le 2,2'-azobis(2-méthylbutyronitrile),
 - le 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile),
 - le 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile).

De préférence on utilisera le 2,2'-azobisisobutyronitrile désigné ci-
 20 après par AIBN.

A titre d'illustration de radicaux libres stables utilisables selon la présente invention, on peut citer les radicaux nitroxydes stables, qui comprennent le groupement $=N-O^{\bullet}$. Selon la présente invention, le radical nitroxyde stable est choisi parmi les composés représentés
 25 par les formules suivantes :







- dans lesquelles R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, identiques ou différents,
- 5 représentent un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10 tel qu'un radical alkyle, cycloalkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphate
- 10 -P(O)(OR)₂ dans lesquelles R est un radical aliphatique saturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 3 ; et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, identiques ou différents, peuvent avoir la même signification que R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 ou bien représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle- OH ou un
- 15 groupement acide tel que -COOH, -P(O)(OH)₂ ou -SO₃H.

A titre d'illustration de tels nitroxydes on peut citer :

- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
- le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
- 20 - le N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- le N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 25 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- le N-(-1-phényl2-méthylpropyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde

On utilisera de préférence le TEMPO.



Selon un mode préféré de l'invention, on effectue la polymérisation en milieu dispersé en mélangeant l'amorceur et le radical libre stable dans un solvant puis on introduit dans le milieu réactionnel ayant été préalablement purgé et/ou dégazé le 1,3-diène.

5 La réaction est menée sous des pressions allant de 5 bars à 50 bars et, de préférence, comprises entre 10 bars et 30 bars.

Après l'introduction du 1,3-diène, on porte le milieu réactionnel à une température comprise entre 100°C et 150°C et, de préférence, comprise entre 110°C et 135°C ; pendant une durée qui est au
10 moins égale à 1 heure et, de préférence comprise entre 1h30min et 6 heures.

Selon la présente invention, on utilise des quantités molaires d'amorceur comprises entre 0,1 % et 10 % et, de préférence comprises entre 0,2 % et 4 % par rapport au 1,3-diène mis en
15 oeuvre.

Selon la présente invention, on utilise des quantités molaires de radical libre stable telles que le rapport molaire radical libre stable/amorceur est compris entre 0,05 et 5 et, de préférence compris entre 0,1 et 2,5.

20 A titre d'illustration de solvants utilisables selon la présente invention, on peut citer les alcanes ; les solvants aromatiques tel que le benzène, le toluène ; les alcools tels que l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le cyclohexanol ; les cétones tels que l'acétone, la méthyléthylcétone ; les éthers tel que le dioxanne ; les glycols et
25 éthers de glycol tels que le diméthylether de l'éthylène glycol (glyme) ou un mélange d'au moins deux des composés précités.

Dans le cas où l'amorceur est l'eau oxygénée, qui se trouve être généralement en solution aqueuse, on préfère utiliser comme solvant des alcools tels que l'isopropanol ou des cétones tels que la
30 méthyléthylcétone.

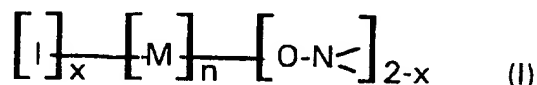
Dans le cas où l'amorceur est un azodinitrile, on préfère utiliser des solvants aromatiques tels que le benzène ou le toluène.

Selon les conditions de polymérisation, et en particulier la durée, la température, les quantités des réactifs notamment d'amorceur et de
35 radical libre stable on peut obtenir des masses moléculaires moyennes en nombre \overline{Mn} différentes et des taux de conversion différents.



Ainsi, pour des concentrations molaires données d'amorceur et de radical libre stable, la masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M_n}$ et le rendement augmentent lorsque la température augmente pour un temps de polymérisation fixé. La fonctionnalité en radical libre stable est voisine de 1.

Selon la présente invention, les oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus présentent la formule générale suivante :



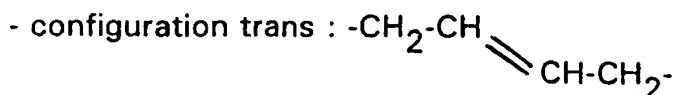
10

dans laquelle x est compris entre 1 et 2 et n est compris entre 1 et 500,

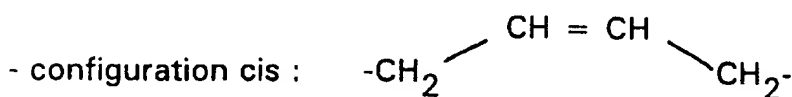
I représente soit un hydroxyle -OH dans le cas où l'amorceur est H_2O_2 ,

15 soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN, dans le cas où l'amorceur est un azodinitrile. Ainsi, dans le cas où cet amorceur est l'AIBN, $I = NC-C(CH_3)_2-$.

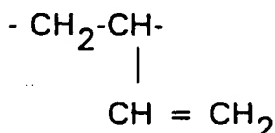
M représente un reste divalent de 1,3-diène. Ainsi, dans le cas du butadiène, du fait que les 1,3-diènes peuvent se polymériser en 1,4 et en 1,2, on aura les configurations, cis et trans dans le cas de la polymérisation en 1,4 :



25

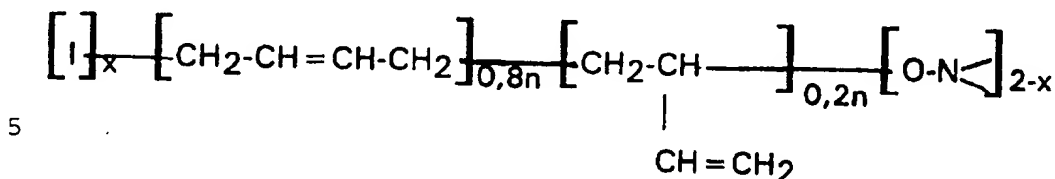


et la formation de double liaisons de type vinylique pendante, dans le cas de la polymérisation 1,2 :



On a une distribution statistique des trois structures avec un pourcentage molaire de doubles liaisons de type vinylique voisin de 20 %.

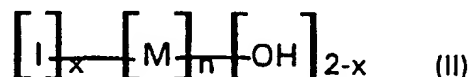
Ainsi, avec le butadiène, la formule générale (I) des oligomères est la suivante :



Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir des oligomères de 1,3-diène téléchéliques ayant des masses molaires moyennes en nombre \overline{M}_n au plus égales à 30 000 et, de préférence, comprise entre 500 et 10 000. La polymolécularité $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ est inférieure à 2 et, de préférence comprise entre 1,1 et 1,9.

Cette polymolécularité est inférieure à celle obtenue, toutes choses égales par ailleurs avec une polymérisation en absence de radical libre stable.

Selon la présente invention, les oligomères de 1,3-diène téléchéliques de structure (I) peuvent être réduits notamment par un système zinc/acide acétique, méthode classique utilisée pour la réduction des alkoxyamines R-O-N<. De cette façon, on obtient d'une manière quasi quantitative des oligomères de 1,3-diène difonctionnels téléchéliques de formule générale :



L'amine H-N< obtenue peut être réoxydée en nitroxyde et ainsi peut être à nouveau utilisée comme radical libre stable.

Cependant, cette façon d'opérer présente quelques inconvénients tels que notamment des risques d'acétolyse. Elle comporte également une opération coûteuse qui est la régénération du nitroxyde.

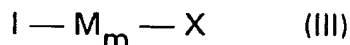
On a maintenant trouvé qu'il était possible de soumettre l'oligomère de 1,3-diène téléchélique de formule (I) à un traitement thermique.

On porte ledit oligomère de formule (I) tel quel, ou bien encore en solution dans un solvant inerte, à une température au moins égale à 150°C et, de préférence comprise entre 160°C et 180°C pendant



une durée qui peut aller de 4 heures à 24 heures sous pression réduite.

On libère le nitroxyde de façon quantitative avec une pureté supérieure à 80 % et on obtient un oligomère de 1,3-diène
5 téléchélique de formule :



dans laquelle I est le résidu de l'amorceur (-OH, par exemple, dans le cas où l'amorceur est l'eau oxygénée), X un résidu de l'amorceur ou d'une réaction de dismutation ; m représente le nouveau degré de
10 polymérisation moyen en nombre et est compris entre 1 et 1000.

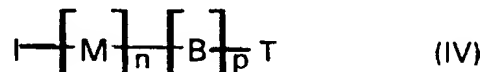
Les oligomères de formule (III) présentent généralement des masses moléculaires moyennes en nombre $\overline{M_n}$ supérieures aux oligomères de formule (II) obtenus par réduction des alkoxyamines. Ils présentent également une polymolécularité supérieure.

15 Le nitroxyde peut être aisément récupéré notamment par sublimation ou distillation dans le cas où le traitement thermique est effectué sans solvant ou bien encore par extraction à l'aide d'un solvant sélectif lorsque l'on effectue le traitement thermique en milieu solvant.

20 Les oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I) peuvent être avantageusement utilisés pour la préparation de copolymères di-ou multiblocs.

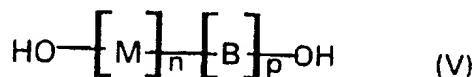
En effet, la polymérisation radicalaire du 1,3-diène en présence d'un radical libre stable mène à un bloc terminé alkoxyamine jouant le rôle
25 de macroamorceur.

On peut mélanger un bloc de formule (I) avec un monomère polymérisable B tel que le styrène, l'αméthylstyrène, le parachlorométhylstyrène, le vinyltoluène ou un 1,3-diène différent et effectuer la polymérisation dudit monomère en présence de l'oligomère de
30 formule (I) et obtenir un copolymère bloc de formule :



Dans l'éventualité où l'amorceur est H_2O_2 , I est égal à -OH et si l'on
35 réalise la réduction de l'alkoxyamine par le couple Zn/acide acétique, on aura un copolymère dibloc MB téléchélique de formule :





La réalisation de tels copolymères blocs s'effectue de préférence en masse, par chauffage de l'oligomère de formule (I) avec le monomère polymérisable B à une température au moins égale à 100°C et de préférence comprise entre 110°C et 150°C, de préférence sous atmosphère inerte.

On peut opérer à pression atmosphérique ou sous pression.

Les paramètres de la polymérisation tels que la concentration en bloc d'oligomère de formule (I), la température et le temps de polymérisation permettent de régler la longueur du bloc B et du degré de polymérisation p.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention :

➤ L'indice de polymolécularité I_p est le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w sur la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n qui ont été déterminées par chromatographie par perméation de gel (CPG). L'étalon est le polystyrène ramené en équivalent polybutadiène.

➤ L'indice d'hydroxyle I_{OH} , exprimé en meq/g, a été déterminé par acétylation par l'anhydride acétique en milieu pyridinique.

➤ Les produits ont été identifiés par résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton (^1H) sur un appareil BRUCKER® AC

La fréquence pour le proton est égal à 250 MHz

CDCl_3 a été utilisé comme solvant.

25 **EXEMPLE 1**

Dans un réacteur en inox de 300 ml muni d'une agitation, d'un tube d'introduction, d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, de prises de température et de pression, on introduit :

9,07 g d'eau oxygénée à 30 %, soit 0,08 mole de H_2O_2 100 %, 30

1,88 g (soit 0,012 mole) de 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy (ci-après désigné par TEMPO) et 33,7 g (soit 0,56 mole) d'isopropanol.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

35 On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit 1 mole) de butadiène à -40° C.



Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu pendant 4 heures à cette température. Pendant ce temps, la pression passe de 26 bars à 19 bars. On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze. Le brut réactionnel est décanté en 24 heures. La phase organique la plus dense est récupérée puis évaporée sous pression réduite à 40° C dans un évaporateur rotatif puis sous une pression de 0,01 bar à environ 25° C. On obtient 27 g d'un oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy-hydroxytélchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

10 \overline{Mn} (CPG) = 1700

\overline{Mn} (CPG) = 1700

$l_p = 1,7$

➤ RMN du 1H

$\delta = 1,15$ ppm (doublet) 12 H des CH_3 du TEMPO

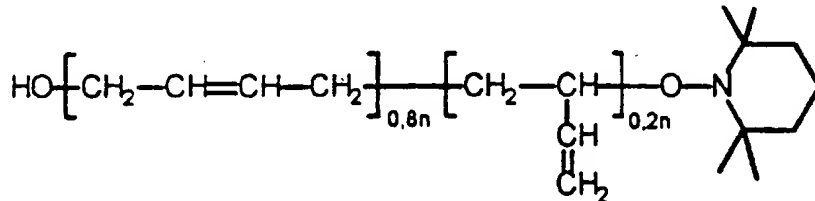
15 $\delta = 3,55$ à $4,32$ ppm (multiplet) $-CH_2O-$

$\delta = 4,8$ à $5,1$ ppm (multiplet) $-CH=CH_2$

$\delta = 5,25$ à $5,7$ ppm (massif) $-CH=CH-$ (cis et trans) et $-CH=CH_2$

L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :

20



25

dans laquelle $n = 30$.

$l_{OH} = 0,61$ meq/g ce qui correspond à une fonctionnalité moyenne en fonctions hydroxyle de 1,03 calculée à partir de \overline{Mn} obtenue par CPG.

30 EXEMPLE 2

Dans un tricol de 100 ml, muni d'un thermomètre, d'un réfrigérant et d'une agitation contenant 20 ml d'acide acétique, on introduit 5 g de l'oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytélchélique obtenu dans l'exemple 1.

35 Le mélange est chauffé à 80° C, puis 1 g de zinc en poudre est introduit en une fois. Après 2 heures de réaction, le milieu est filtré. Le filtrat est concentré sous pression réduite jusqu'à poids constant. Le résidu est dissous dans de l'hexane, puis extrait par une solution

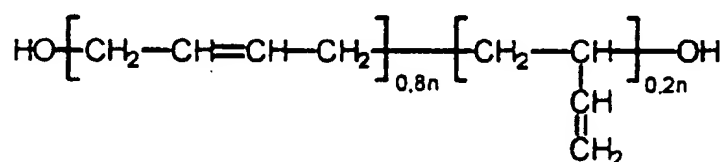


d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est séchée sur sulfate, puis évaporée sous pression réduite à 40° C en évaporateur rotatif.

On obtient 4,8 g d'un oligomère de 1,3-butadiène dihydroxytélechélique.

L'analyse par RMN du proton indique la disparition du cycle pipéridinyle et l'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :

10



15

dans laquelle $n = 30$.

$\text{I}_{\text{OH}} = 1,18 \text{ meq/g}$

$\overline{\text{Mn}} \text{ (CPG)} = 1700$.

$\text{I}_p = 1,7$.

20 La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de $\overline{\text{Mn}}$ (CPG) est égale à 2.

EXEMPLE 3 (NON CONFORME A L'INVENTION)

On opère comme dans l'exemple 1 mais en absence de TEMPO.

Dans le réacteur utilisé dans l'exemple 1, on introduit

25 - 9,07 g d'eau oxygénée à 30 %, soit 0,08 mole de H_2O_2 100 % et
- 33,7 g (soit 0,56 mole) d'isopropanol.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40° C.

30 Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu 1h30 min à cette température.

Pendant ce temps, la pression passe de 26 bars à 16 bars.

On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze. Le brut réactionnel est décanté en 24 heures. La phase
35 organique la plus dense est récupérée puis évaporée sous pression réduite à 40° C dans un évaporateur rotatif puis sous une pression de 0,01 bar à envrion 25° C.



On obtient 35 g d'un oligomère de 1,3-butadiène dihydroxy-téléchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$$\overline{Mn} \text{ (CPG)} = 2800$$

$$5 \quad I_p = 2,8$$

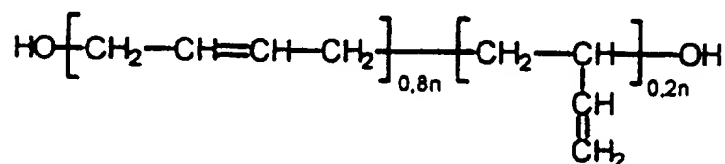
➤ RMN du 1H

$$\delta = 3,55 \text{ à } 4,2 \text{ ppm (multiplets) } -CH_2O-$$

$$\delta = 4,8 \text{ à } 5,1 \text{ ppm (multiplet) } -CH=CH_2$$

$$\delta = 5,25 \text{ à } 5,7 \text{ ppm (massif) } -CH=CH- \text{ (cis et trans) et } -CH=CH_2.$$

10 L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :



15

dans laquelle $n = 52$

$$I_{OH} = 0,84 \text{ meq/g}$$

La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de \overline{Mn} (CPG) est égale à 2,35.

20 **EXEMPLE 4**

➤ Récupération du TEMPO selon la présente invention.

On traite 250 g de l'oligomère de 1,3-butadiène 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytéléchélique préparé selon l'exemple 1 et présentant des caractéristiques physicochimiques identiques, à
25 165° C sous une pression réduite de 5 mbar dans un évaporateur à couche mince pendant 5 heures.

Le produit récupéré de manière quasi quantitative présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$$\overline{Mn} \text{ (CPG)} = 2200$$

$$30 \quad I_p = 3,4$$

$$I_{OH} = 0,59$$

L'analyse RMN du 1H montre la disparition totale du cycle pipéridinyle.

La fonctionnalité moyenne en fonctions OH, calculée à partir de \overline{Mn}
35 (CPG) est égale à 1,29.

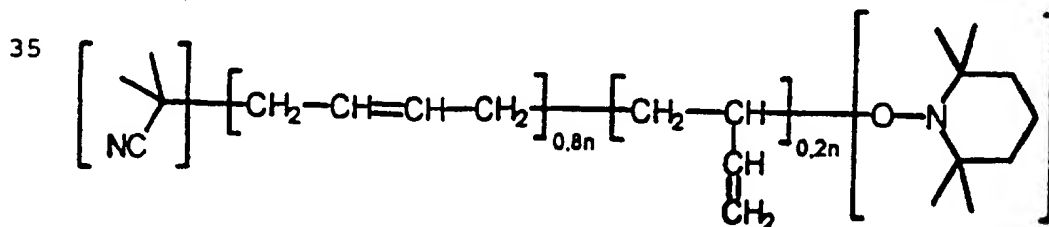


Le TEMPO est récupéré en totalité en tête de l'évaporateur avec une pureté d'environ 80 % contrôlée par chromatographie liquide sur colonne KROMASIL C18.

EXEMPLE 5

- 5 Dans le réacteur utilisé dans l'exemple 1, on introduit :
 - 1,64 g (soit 0,01 mole) d'azobisisobutyronitrile (désigné ci après par AIBN),
 - 2,93 g (soit 0,019 mole) de TEMPO et
 - 43,7 g (soit 0,56 mole) de benzène.
- 10 Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.
On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40°C .
Le milieu réactionnel est chauffé à 130°C puis maintenu 4 heures à cette température.
- 15 La pression reste constante à 27 bars durant cette période.
On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze.
Le brut réactionnel est évaporé sous pression réduite à 40°C dans un évaporateur rotatif, puis sous une pression réduite de 0,01 bar à environ 25°C .
On obtient 13,5 g d'un oligomère de 1,3-butadiène cyano,2,2,6,6-tetramethylpipéridinyloxytélchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :
 M_n (CPG) = 850
- 25 $I_p = 1,3$
 $\text{RMN du } ^1\text{H}$
 - $\delta = 1,15 \text{ ppm}$ (doublet) 12H de CH_3 du TEMPO
 - $\delta = 1,30 \text{ ppm}$ (multiplet) 6H de CH_3 de l'AIBN
 - $\delta = 4,8 \text{ à } 5,1 \text{ ppm}$ (multiplet) - $\text{CH} = \text{CH}_2$
- 30 $\delta = 5,25 \text{ à } 5,7 \text{ ppm}$ (massif) - $\text{CH} = \text{CH}$ - (cis et trans) et - $\text{CH} = \text{CH}_2$.
 $\delta = 4,20 \text{ à } 4,30 \text{ ppm}$ (massif) terminaison aminoxyle.

L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :

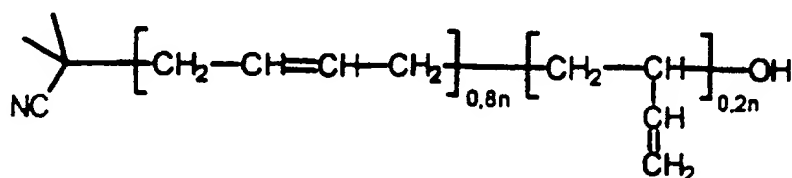




dans laquelle $n = 10$

EXEMPLE 6

- 5 Le produit de l'exemple 5 est soumis à une réduction par le zinc en milieu acide acétique selon les conditions opératoires de l'exemple 2. On obtient un oligomère de 1,3-butadiène cyanohydroxytéléchélique. L'analyse par RMN du proton indique la disparition du cycle pipéridinyle et l'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la
- 10 formule suivante :



15

EXEMPLE 7 (NON CONFORME A L'INVENTION)

On opère comme dans l'exemple 5, mais sans TEMPO.

Dans le réacteur on introduit

- 1,64 g (soit 0,01 mole) d'AIBN et
- 20 - 43,7 g de benzène.

Le réacteur est fermé puis purgé à l'azote pendant 15 minutes.

On introduit ensuite dans le réacteur 54 g (soit une mole) de butadiène à -40°C .

Le milieu est chauffé à 130°C puis maintenu à cette température

25 pendant 1h30min.

La pression reste constante à 27 bars pendant cette période.

On refroidit le milieu réactionnel à température ambiante puis on dégaze.

Le brut réactionnel est évaporé sous pression réduite à 40°C dans

30 un évaporateur rotatif, puis sous une pression réduite de 0,01 bar à environ 25°C .

On obtient 15 g d'un oligomère de 1,3-butadiène dicyanotéléchélique qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

$\overline{\text{Mn}} (\text{CPG}) = 1000$

35 $\text{Ip} = 2,3$

➤ RMN du ^1H

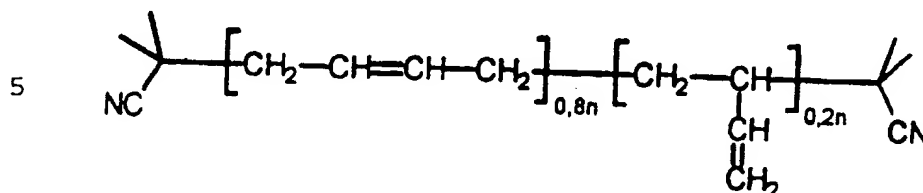
$\delta = 1,30 \text{ ppm}$ (doublet) 12H de CH_3 du AIBN



$\delta = 4,8 \text{ à } 5,1 \text{ ppm}$ (multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}_2$

$\delta = 5,25 \text{ à } 5,7 \text{ ppm}$ (massif) $-\text{CH} = \text{CH}$ (cis et trans) et $-\text{CH} = \text{CH}_2$

L'intégration permet d'attribuer à l'oligomère la formule suivante :



dans laquelle $n = 18$.

10 EXEMPLES 8 ET 9

On opère comme dans l'exemple 1 (même quantité de réactifs) mais selon des conditions opératoires différentes.

Ces conditions et résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1 ci-après :

15

	Conditions Opératoires		\overline{Mn}	Rendement	I_p
	Température (°C)	Durée (heures)	(CPG)	(%)	
Exemple 8	120	4	1650	25	1,7
Exemple 9	110	4	1360	13	1,7

TABLEAU 1

EXEMPLE 10

➤ Utilisation de l'oligomère du 1,3-butadiène-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxyhydroxytéléchélique obtenu dans l'exemple 1 pour la synthèse d'un copolymère dibloc butadiène styrène.

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'une agitation et d'une arrivée d'azote on introduit 10 g de l'oligomère obtenu dans l'exemple 1 puis 30 g de styrène.

On purge à l'azote.

25 Le milieu réactionnel est chauffé à 130° C puis maintenu pendant 7h30min à cette température.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est versé dans 500 ml de méthanol.

Le produit précipité est lavé puis séché.

30 On obtient 17,5 g d'un produit qui présente les caractéristiques physicochimiques suivantes :

\overline{Mn} (CPG) = 4000

$I_p = 1,7,$

L'oligomère de départ a totalement disparu (analyse CPG)

> RMN 1H

L'analyse par RMN du 1H permet de calculer les proportions exactes en butadiène et styrène à partir des massifs à 6,9 ppm (protons des noyaux aromatiques du styrène) et à 5,4 ppm et 5 ppm (protons éthyléniques du bloc polybutadiène).

Les pourcentages massiques et molaires sont les suivants :

- pourcentage molaire de butadiène : 31,5 %.
- 10 - pourcentage massique de butadiène : 19,3 %.

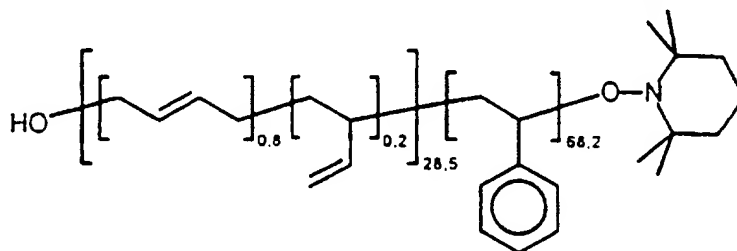
soit la composition du copolymère bloc :

\overline{Mn} du bloc polybutadiène : 1700

\overline{Mn} du bloc polystyrène : 7100.

Ce copolymère bloc peut être représenté par la formule ci-après :

15



20

Evaluation des propriétés mécaniques des polyuréthanes obtenus avec les oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques obtenus selon les exemples 2 et 4.

Nous avons réalisé des polyuréthanes à partir des produits suivants :

25

- PB2 : oligomère de 1,3-butadiène dihydroxytéléchélique de l'exemple 2
- PB4 : oligomère de 1,3-butadiène dihydroxytéléchélique de l'exemple 4

30

- Poly Bd[®] R45HT et Poly Bd[®] R20TLM : oligomères de 1,3-butadiène dihydroxytéléchéliques commercialisés par la société ELF ATOCHEM S.A.

Ces 4 oligomères ont été polycondensés avec le méthylène

- 35 diisocyanate (ci-après désigné par MDI) en utilisant un rapport molaire de fonctions -NCO sur fonctions -OH égal à 1,05.



Les caractéristiques des différents oligomères de départ ainsi que les quantités de MDI utilisés pour chaque essai sont reportés dans le tableau 2.

Dans ce tableau :

- 5 - \overline{Mn} est la masse moyenne en nombre déterminée par CPG
- $Ip = \overline{Mw} / \overline{Mn}$
- I_{OH} est l'indice d'hydroxyle exprimée en meq/g déterminée par acétylation.
- masse de MDI (en g) calculée pour 50 g d'oligomère mis en

10 oeuvre :

OLIGOMERE	\overline{Mn}	Ip	$I(OH)$ (meq/g)	Masse de MDI (g)
R45HT	2 800	2,9	0,84	6,02
R20LM	1 220	3	1,69	11,6
PB2	1 700	1,7	1,18	8,24
PB4	2 200	3,4	0,59	4,38

TABLEAU 2

Synthèse des polyuréthanes

Dans un réacteur en verre muni d'une agitation mécanique, d'un thermocouple et d'une prise de vide, on charge 50 g d'oligomère de
15 1,3-diène dihydroxtéléchélique.

L'oligomère est dégazé à 80°C sous une pression réduite égale à 10 mbar pendant 1 heure. Puis il est ramené à 50°C.

On charge ensuite en une fois la masse de MDI nécessaire telle que mentionné dans le tableau 2.

20 Le MDI a été préalablement chauffé à 50°C environ, de même que le récipient qui sert à la pesée (le point de fusion du MDI se situant vers 45°C). On agite le milieu réactionnel sous pression réduite pendant 4 à 5 minutes, de façon à obtenir un mélange homogène exempt de bulles.

25 Le réacteur est ouvert et le mélange est coulé dans un moule en inox, de dimensions 100 x 100 x 2 mm préalablement enduit d'un agent de démoulage.

Le produit est abandonné 24 heures à température ambiante, puis traité 24 heures à 80°C en étuve ventilée puis 48 heures à
30 température ambiante avant d'effectuer le découpage d'altères normalisées à l'emporte-pièce, sur lesquelles nous avons mesuré



l'allongement à la rupture ε (exprimé en %) et la contrainte à la rupture σ (exprimé en MPa) selon la norme ISO 527 : 1993 type 1BA (cellule de mesure de 1 kN et vitesse de traction égale à 5 mm/mn).

5 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3 ci-après.

Dans ce tableau 3, nous avons également reporté le taux d'insoluble TI exprimé en %.

Ce taux d'insoluble a été obtenu selon le protocole opératoire suivant :

10 On pèse dans un ballon environ 1 g de polyuréthane prélevé dans une plaque, synthétisée comme décrit précédemment, et 100 ml de DMF. Le mélange est porté au reflux pendant 24 heures.

On filtre la solution ainsi obtenue, la partie insoluble de polyuréthane est placée dans une étuve à vide pendant 6 heures à 80°C.

15 Le résidu insoluble séché est ensuite pesé pour déterminer le taux d'insoluble par division par la masse de polyuréthane initialement introduit.

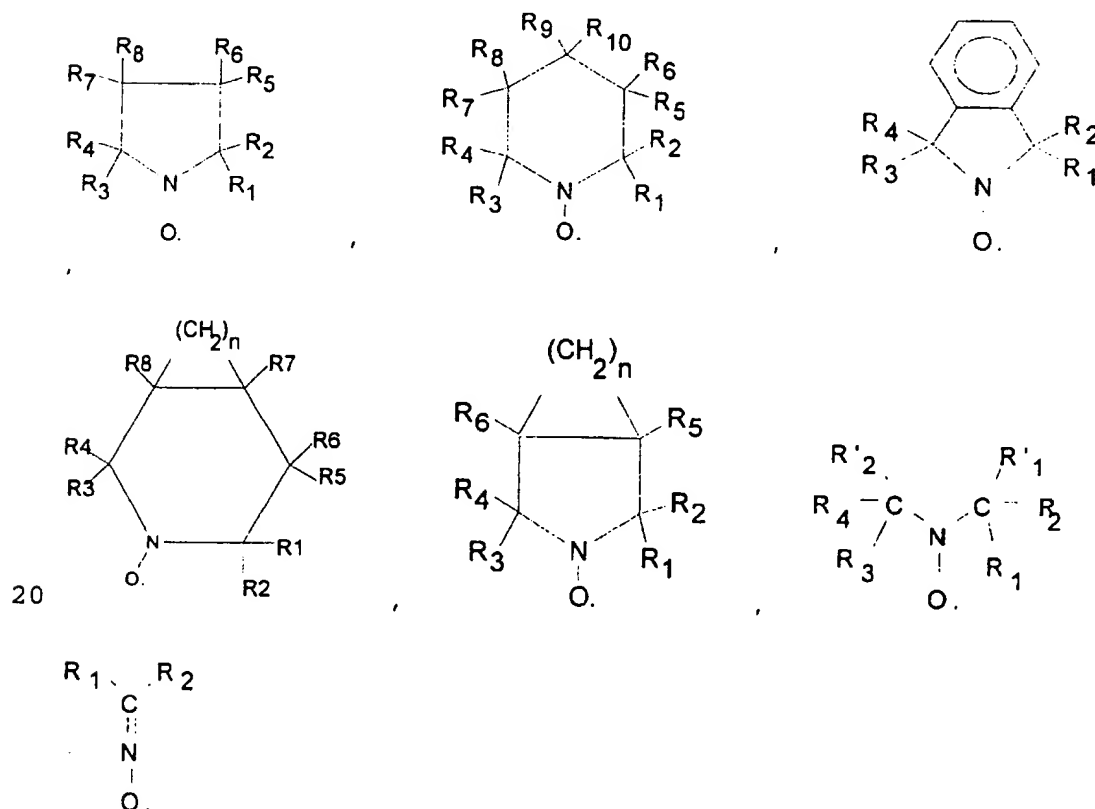
POLYURETHANE OBTENU AVEC :	PROPRIETES MECANIQUES		TI (%)
	ε (%)	σ (MPa)	
R 45 HT	120 \pm 20	0,97 \pm 0,1	80
R 20 LM	138 \pm 24	0,96 \pm 0,1	85
PB - 2	195 \pm 21	0,86 \pm 0,1	55
PB - 4	192 \pm 23	0,89 \pm 0,1	62

TABLEAU 3



REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'oligomères de 1,3-diène téléchéliques
5 par polymérisation radicalaire contrôlée, ledit procédé consistant à effectuer la polymérisation radicalaire d'au moins 1,3-diène, en milieu dispersé avec un amorceur thermosensible tel que l'eau oxygénée ou un azodinitrile, ledit procédé étant caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un radical libre stable.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical libre stable est un radical nitroxyde stable qui comprend le groupement $=N-O^{\bullet}$.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le radical nitroxyde stable est choisi parmi les composés
15 représentés par les formules suivantes :



dans lesquelles, R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, identiques ou
25 différents, représentent un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou

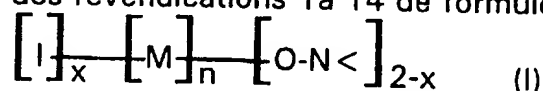


- cyclique, saturé ou insaturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 10 tel qu'un radical alkyle, cycloalkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoyle -OR, ou un groupement phosphate -P(O)(OR)₂ dans lesquelles R est un radical aliphatique saturé ayant un nombre de carbone allant de 1 à 3 ; et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, identiques ou différents, peuvent avoir la même signification que R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 ou bien représentent un atome d'hydrogène, un groupement hydroxyle -OH ou un groupement acide tel que -COOH, -P(O)(OH)₂ ou -SO₃H.
4. Procédé selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que les radicaux nitroxydes stables sont :
- le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
 - le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, généralement commercialisé sous la dénomination TEMPO,
 - le N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
 - le N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
 - le N-(1-phényl-2-méthylpropyl)-1 diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le radical nitroxyde stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO).
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'azodinitrile est le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN).
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le 1,3-diène est le 1,3-butadiène.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en milieu dispersé en mélangeant l'amorceur et le radical libre stable dans un solvant, puis en introduisant le 1,3-diène puis le milieu réactionnel ainsi obtenu



est porté à une température comprise entre 100°C et 150°C et, de préférence comprise entre 110°C et 135°C.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on opère sous des pressions allant de 5 bars à 50 bars et, de préférence comprises entre 10 bars et 30 bars.
10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la température est maintenue pendant une durée au moins égale à 1 heure et, de préférence, comprise entre 1h30min et 6 heures.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 8, caractérisé en ce que l'on utilise des quantités molaires d'amorceur comprises entre 0,1 % et 10 % et, de préférence, comprises entre 0,2 % et 4 % par rapport au 1,3-diène mis en oeuvre.
12. Procédé selon l'une des revendications 1, 8 ou 11, caractérisée en ce que l'on utilise des quantités molaires de radical libre stable telles que le rapport molaire radical libre stable/amorceur est compris entre 0,05 et 5 et, de préférence compris entre 0,1 et 2,5.
13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'amorceur est l'eau oxygénée, le radical libre stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 1,3-diène est le butadiène et le solvant est l'isopropanol.
14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'amorceur est l'azo-bisisobutyronitrile, le radical libre stable est le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy, le 1,3-diène est le butadiène et le solvant est le toluène.
15. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 de formule :

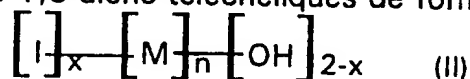


dans laquelle x est compris entre 1 et 2, n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN, M

représente un reste divalent de 1,3-diène, >N-O- représente un reste alkoxyamine provenant d'un radical nitroxyde stable.

16. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule





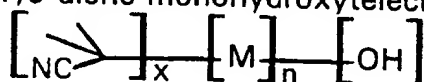
dans laquelle x est compris entre 1 et 2,

n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN,

- 5 M représente un reste divalent de 1,3-diène, obtenus par réduction par le zinc en milieu acétique des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I)

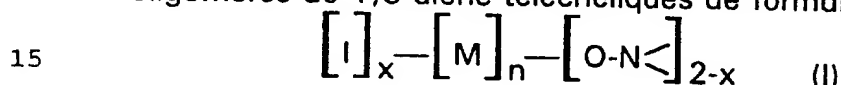
17. Oligomères de 1,3-diène monohydroxytéléchéliques de formule



10

dans laquelle M représente le butadiène comprenant au plus 20 % molaire de double liaisons de type vinylique pendante.

18. Procédé de récupération du radical nitroxyde stable des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule



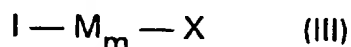
15

dans laquelle x est compris entre 1 et 2, n est compris entre 1 et 500,

I représente soit un hydroxyle -OH, soit un reste organique monovalent comportant un groupement nitrile -CN,

- 20 M représente un reste divalent de 1,3-diène, >N-O- représente un reste alkoxyamine provenant d'un radical nitroxyde stable, caractérisé en ce que l'on chauffe ledit oligomère de formule (I) à une température au moins égale à 150°C et, de préférence comprise entre 160°C et 180°C, sous pression réduite.

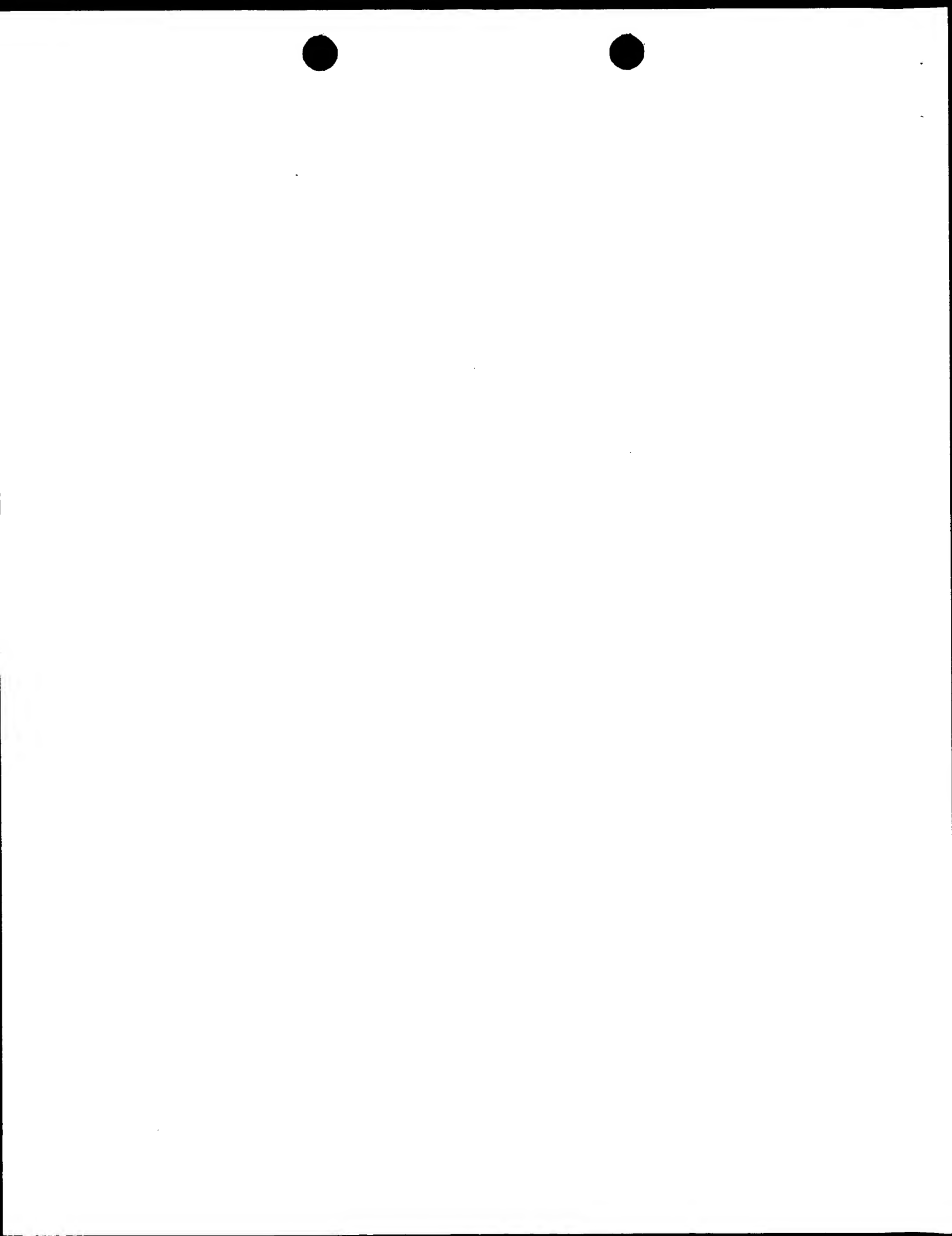
- 25 19. Oligomères de 1,3-diène téléchéliques obtenus selon la revendication 18 de formule



dans laquelle I est le résidu de l'amorceur, X le résidu de l'amorceur ou d'une réaction de dismutation, m un nombre compris entre 1 et 1000.

30

20. Utilisation des oligomères de 1,3-diène téléchéliques de formule (I) pour la préparation de copolymères di-ou multiblocs.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 97/00973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F4/28 C08F2/38 C08F136/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 11412 A (XEROX CORP) 26 May 1994 cited in the application see claims 1,10-12,17 ---	1-7,11, 12
X	DE 19 44 233 A (BP CHEMICALS LTD) 9 April 1970 see examples 3,4 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 July 1997

Date of mailing of the international search report

20.08.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00973

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9411412 A	26-05-94	US 5322912 A	21-06-94
		AU 5295593 A	08-06-94
		BR 9305751 A	28-01-97
		CA 2126670 A	26-05-94
		CN 1087349 A	01-06-94
		EP 0621878 A	02-11-94
		JP 6199916 A	19-07-94
		US 5401804 A	28-03-95
		US 5549998 A	27-08-96

DE 1944233 A	09-04-70	FR 2017512 A	22-05-70
		GB 1218456 A	06-01-71

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

internationale No

PCT/FR 97/00973

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08F4/28 C08F2/38 C08F136/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 94 11412 A (XEROX CORP) 26 Mai 1994 cité dans la demande voir revendications 1,10-12,17 ---	1-7,11, 12
X	DE 19 44 233 A (BP CHEMICALS LTD) 9 Avril 1970 voir exemples 3,4 -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

31 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20.08.97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 97/00973

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9411412 A	26-05-94	US 5322912 A	21-06-94
		AU 5295593 A	08-06-94
		BR 9305751 A	28-01-97
		CA 2126670 A	26-05-94
		CN 1087349 A	01-06-94
		EP 0621878 A	02-11-94
		JP 6199916 A	19-07-94
		US 5401804 A	28-03-95
DE 1944233 A	09-04-70	US 5549998 A	27-08-96
DE 1944233 A	09-04-70	FR 2017512 A	22-05-70
		GB 1218456 A	06-01-71



PROCESS FOR THE PREPARATION OF TELECHELIC 1,3-DIENE
OLIGOMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF
1,3-DIENES IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL

The present invention relates to a process
5 for the preparation of telechelic 1,3-diene oligomers
by radical polymerization of 1,3-dienes in the presence
of a stable free radical.

The invention also relates, as novel
products, to the said telechelic 1,3-diene oligomers
10 and to their use for producing di- or multiblock
copolymers.

According to the present invention, the term
"telechelic 1,3-diene oligomers" is understood to refer
to oligomers bearing at one of their ends (or at both
15 ends) functional groups capable of reacting with other
molecules.

As examples of such functional groups,
mention may be made of hydroxyl (-OH), cyano (-CN),
amine (-NH₂) and carboxylic (-COOH) functions.

20 A common method for obtaining such oligomers
is to carry out the radical polymerization of 1,3-
dienes by initiating the polymerization with a heat-
sensitive radical initiator such as hydrogen peroxide
(H₂O₂) or an azodinitrile compound.

25 The functionality is thus provided by the
initiator itself (H₂O₂) or can result from a subsequent
reaction (reduction of the nitrile functions provided

by the azodinitrile into $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ functions).

Thus, dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomers are obtained industrially by radical polymerization of butadiene initiated with hydrogen peroxide in alcoholic medium (US 3,392,118 - US 3,427,366).

This approach leads to oligomers having a high polydispersity and high average functionality.

In a polyurethane formulation, such products lead to materials that are more or less crosslinked due in particular to an excess of hydroxyl functions.

Stable free radicals are compounds that are widely used in the case of radical polymerization in order to study the first steps of addition. In other words, they have made it possible to gain a better understanding of the initiation step: $\text{I}^\cdot + \text{M} \rightarrow \text{IM}^\cdot$ where I is the radical derived from the initiator and M the monomer, by immediately blocking the growth of the radicals IM^\cdot .

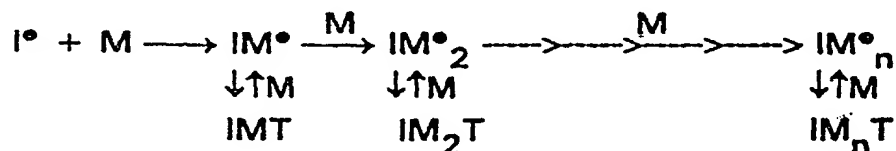
The literature reports many examples of such studies with monomers such as (meth)acrylates and styrene (E. Rizzardo et al. Aust. J. Chem., Vol. 35, pp. 2013-2024, 1982) or vinyl monomers (G. Moad et al. Polymer Bulletin, Vol. 6, pp. 589-593, 1982).

By way of illustration of such compounds, mention may be made of 2,2-diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) and most especially nitroxides.

Nitroxides have also been used in radical

polymerization in order to gain better control of the propagation step and in order to limit the standard termination reactions.

The mechanism below is commonly proposed:



5 where I is the radical derived from the initiator, M the monomer and T the nitroxide.

Depending on the active species/trapped species equilibrium, the polymerization time can be extended considerably. This equilibrium is displaced by
 10 the nature of T, the solvent and the temperature. Nevertheless, in order to limit the termination reactions, the concentration of active species must remain low.

Radical polymerization in the presence of
 15 nitroxide has been widely studied in particular for the polymerization of styrene.

Thus, international patent application WO 94/11412 describes a process for the radical polymerization of styrene, in particular in the
 20 presence of a stable free radical and benzoyl peroxide as polymerization initiator.

The polystyrenes obtained have a narrow polydispersity (1.1 to 2) and high molecular masses (about 100,000).

The following references also relate to the radical polymerization of monomers such as polyolefins (US 5,449,724) and alkyl (meth)acrylates (US 5,412,047) in the presence of a nitroxide.

5 A process has now been found for the preparation of telechelic 1,3-diene oligomers by controlled radical polymerization, the said process consisting in carrying out the radical polymerization of at least one 1,3-diene, in dispersed medium, with a
10 heat-sensitive initiator such as hydrogen peroxide in aqueous solution or an azodinitrile, the said process being characterized in that it is performed in the presence of a stable free radical.

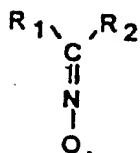
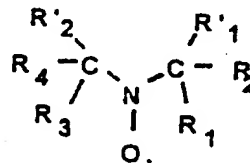
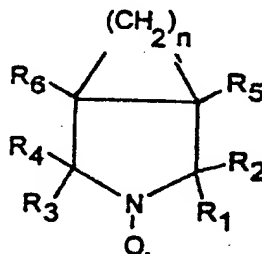
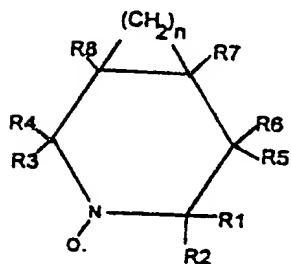
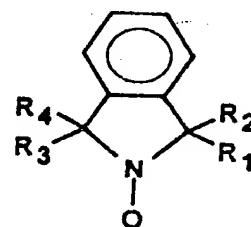
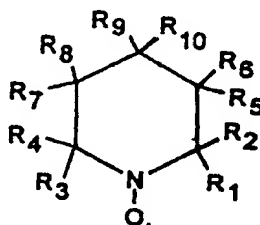
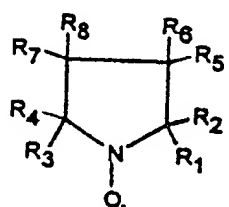
 By way of illustration of 1,3-dienes which
15 can be used according to the present invention, mention may be made of 1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, isoprene and 2-chloro-1,3-butadiene. The present invention relates most particularly to the radical polymerization of 1,3-butadiene.

20 By way of illustration of azodinitriles which can be used according to the present invention as polymerization initiator, mention may be made of:

- 2,2'-azobisisobutyronitrile,
- 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile),
- 25 - 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile),
- 1,1'-azobis(1-cyclohexanecarbonitrile).

 2,2'-Azobisisobutyronitrile, referred to hereinbelow as AIBN, will preferably be used.

By way of illustration of stable free radicals which can be used according to the present invention, mention may be made of stable nitroxide radicals, which comprise the $=N-O\cdot$ group. According to the present invention, the stable nitroxide radical is chosen from the compounds represented by the following formulae:



in which R1, R2, R3, R4, R'1 and R'2, which may be identical or different, represent a halogen atom such as chlorine or bromine, a linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated hydrocarbon group having a carbon number ranging from 1 to 10, such as an alkyl, cycloalkyl or phenyl radical, or an ester group -COOR

or an alkoxy group $-OR$, or a phosphate group $-P(O)(OR)_2$ in which R is a saturated aliphatic radical having a carbon number ranging from 1 to 3; and in which R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 and R_{10} , which may be identical or
 5 different, can have the same meaning as R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R'_1 and R'_2 or alternatively can represent a hydrogen atom, a hydroxyl group $-OH$ or an acid group such as $-COOH$, $-P(O)(OH)_2$ or $-SO_3H$.

By way of illustration of such nitroxides,
 10 mention may be made of:

- 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),
- 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy, generally sold under the name TEMPO,
- N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide,
- 15 - N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide,
- 20 - N-phenyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide,
- N-phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide,
- N-1-(1-phenyl-2-methylpropyl)diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide.

25 TEMPO will preferably be used.

According to a preferred mode of the invention, the polymerization is carried out in dispersed medium by mixing the initiator and the stable

free radical in a solvent, after which the 1,3-diene is introduced into the reaction medium which has been purged and/or degassed beforehand.

The reaction is carried out under pressures ranging from 5 bar to 50 bar and preferably between 10 bar and 30 bar.

After introducing the 1,3-diene, the reaction medium is brought to a temperature of between 100°C and 150°C, and preferably between 110°C and 135°C, for a period which is at least equal to 1 hour and preferably between 1 h 30 min and 6 hours.

According to the present invention, the molar amounts of initiator used are between 0.1% and 10%, and preferably between 0.2% and 4%, relative to the 1,3-diene used.

According to the present invention, molar amounts of stable free radical are used such that the stable free radical/initiator molar ratio is between 0.05 and 5 and preferably between 0.1 and 2.5.

By way of illustration of solvents which can be used according to the present invention, mention may be made of alkanes; aromatic solvents such as benzene or toluene; alcohols such as ethanol, propanol, isopropanol or cyclohexanol; ketones such as acetone or methyl ethyl ketone; ethers such as dioxane; glycols and glycol ethers such as ethylene glycol dimethyl ether (glyme) or a mixture of at least two of the abovementioned compounds.

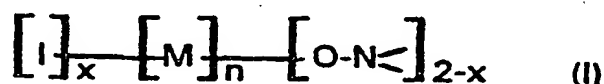
When the initiator is hydrogen peroxide, which is generally in aqueous solution, alcohols such as isopropanol or ketones such as methyl ethyl ketone are preferably used as solvent.

5 When the initiator is an azodinitrile, aromatic solvents such as benzene or toluene are preferably used.

Depending on the polymerization conditions, and in particular the duration, the temperature and the
10 amounts of reactants, in particular of initiator and of stable free radical, various number-average molecular masses \overline{M}_n and various degrees of conversion can be obtained.

Thus, for given molar concentrations of
15 initiator and of stable free radical, the number-average molecular mass \overline{M}_n and the yield increase when the temperature increases for a fixed polymerization time. The stable free radical functionality is close to 1.

20 According to the present invention, the telechelic 1,3-diene oligomers obtained have the following general formula:



in which x is between 1 and 2 and n is between 1 and

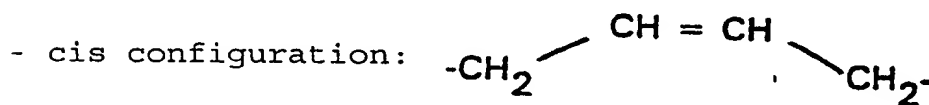
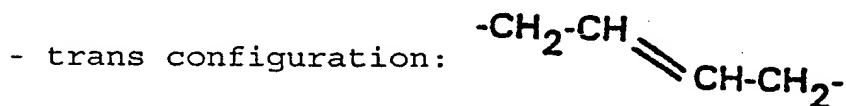
500,

I represents either a hydroxyl -OH, when the initiator is H_2O_2 ,

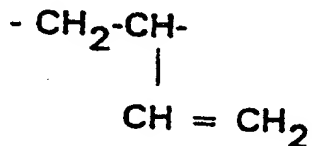
or a monovalent organic residue containing a nitrile group -CN, when the initiator is an azodinitrile. Thus, when this initiator is AIBN, $\text{I} = \text{NC-C}(\text{CH}_3)_2-$.

M represents a divalent 1,3-diene residue.

Thus, in the case of butadiene, owing to the fact that the 1,3-dienes can undergo 1,4- or 1,2-polymerization, this will give cis and trans configurations in the case of 1,4-polymerization:

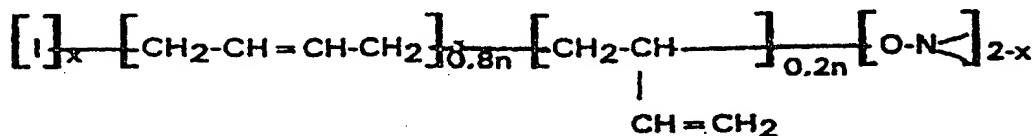


and the formation of pendant vinyl-type double bonds in the case of 1,2-polymerization:



There is a random distribution of the three structures with a molar percentage of vinyl-type double bonds close to 20%.

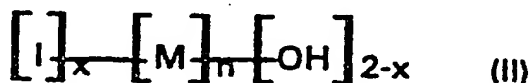
Thus, with butadiene, the general formula (I) of the oligomers is as follows:



The process according to the present invention makes it possible to obtain telechelic 1,3-
 5 diene oligomers having number-average molar masses \overline{M}_n of not more than 30,000 and preferably between 500 and 10,000. The polydispersity $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ is less than 2 and preferably between 1.1 and 1.9.

This polydispersity is less than that
 10 obtained, all factors being otherwise equal, with a polymerization in the absence of stable free radical.

According to the present invention, the telechelic 1,3-diene oligomers of structure (I) can be reduced in particular by a zinc/acetic acid system,
 15 which is the standard method used for the reduction of alkoxyamines R-O-N<. In this way, difunctional telechelic 1,3-diene oligomers of general formula:



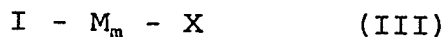
are obtained virtually quantitatively.

The amine H-N< obtained can be reoxidized into nitroxide and thus can be reused as stable free radical.

However, this approach presents a few
 5 drawbacks such as, in particular, risks of acetolysis. It also involves an expensive operation, namely the regeneration of the nitroxide.

It has now been found that it is possible to subject the telechelic 1,3-diene oligomer of formula
 10 (I) to a heat treatment. The said oligomer of formula (I), in its natural state or alternatively in solution in an inert solvent, is brought to a temperature at least equal to 150°C and preferably between 160°C and 180°C, for a period which can range from 4 hours to 24
 15 hours under reduced pressure.

The nitroxide is released quantitatively with a purity of greater than 80% and a telechelic 1,3-diene oligomer of formula:



20 is obtained, in which I is the residue of the initiator (-OH, for example, when the initiator is hydrogen peroxide), X represents a residue of the initiator or of a dismutation reaction; m represents the new number-average degree of polymerization and is between 1 and
 25 1000.

The oligomers of formula (III) generally have number-average molecular masses \overline{M}_n higher than those

of the oligomers of formula (II) obtained by reduction of alkoxy amines. They also have a higher polydispersity.

The nitroxide can thus be readily recovered in particular by sublimation or distillation when the heat treatment is carried out without solvent, or alternatively by extraction using a selective solvent when the heat treatment is carried out in a solvent medium.

The telechelic 1,3-diene oligomers of formula (I) can advantageously be used for the preparation of di- or multiblock copolymers.

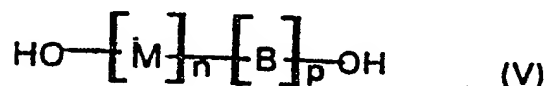
Indeed, the radical polymerization of the 1,3-diene in the presence of a stable free radical leads to an alkoxyamine-terminated block which acts as macroinitiator.

A block of formula (I) can be mixed with a polymerizable monomer B such as styrene, α -methylstyrene, para-chloromethylstyrene, vinyltoluene or a different 1,3-diene and polymerization of the said monomer can be carried out in the presence of the oligomer of formula (I), to obtain a block copolymer of formula:



When the initiator is H_2O_2 , I is equal to -OH, and if the reduction of the alkoxyamine is carried out

using the Zn/acetic acid couple, this will give a telechelic diblock copolymer MB of formula:



Such block copolymers are preferably prepared in bulk, by heating the oligomer of formula (I) with
 5 the polymerizable monomer B at a temperature at least equal to 100°C and preferably between 110°C and 150°C, preferably under an inert atmosphere.

The process may be performed at atmospheric pressure or under pressure.

10 The polymerization parameters such as the concentration of oligomer block of formula (I), the temperature and the polymerization time make it possible to adjust the length of the block B and the degree of polymerization p.

15 The examples which follow illustrate the invention:

* The polydispersity index I_p is the ratio of the weight-average molecular mass \overline{M}_w to the number-

average molecular mass \overline{M}_n which have been determined

20 by gel permeation chromatography (GPC). The standard is polystyrene in terms of polybutadiene equivalent.

* The hydroxyl index I_{OH} , expressed in meq/g, was determined by acetylation with acetic anhydride in

pyridine medium.

* The products were identified by proton (^1H) nuclear magnetic resonance (NMR) on a Bruker[®] AC machine.

The frequency for the proton is equal to
5 250 MHz.

CDCl_3 was used as solvent.

EXAMPLE 1

The following are introduced into a 300 ml stainless-steel reactor fitted with a stirrer, an
10 introduction tube, a jacket in which a heat-exchange fluid circulates, and connections for measuring temperature and pressure:

9.07 g of 30% aqueous hydrogen peroxide solution, i.e. 0.08 mol of 100% H_2O_2 ,

15 1.88 g (i.e. 0.012 mol) of 2,2,6,6-tetramethylpiperidyloxy (referred to hereinbelow as TEMPO) and 33.7 g (i.e. 0.56 mol) of isopropanol.

The reactor is closed and then purged with nitrogen for 15 minutes.

20 54 g (i.e. 1 mol) of butadiene are then introduced into the reactor at -40°C .

The reaction medium is heated to 130°C and then maintained at this temperature for 4 hours. During this time, the pressure changes from 26 bar to 19 bar.

25 The reaction medium is cooled to room temperature and is then degassed. The crude reaction mixture is separated out after settling has taken place over 24

hours. The denser organic phase is recovered and then evaporated under reduced pressure at 40°C in a rotary evaporator, and then under a pressure of 0.01 bar at about 25°C. 27 g of a 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-
 5 hydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer are obtained, which product has the following physicochemical characteristics:

$$\overline{M}_n \text{ (GPC)} = 1700$$

$$I_p = 1.7$$

10 * ^1H NMR

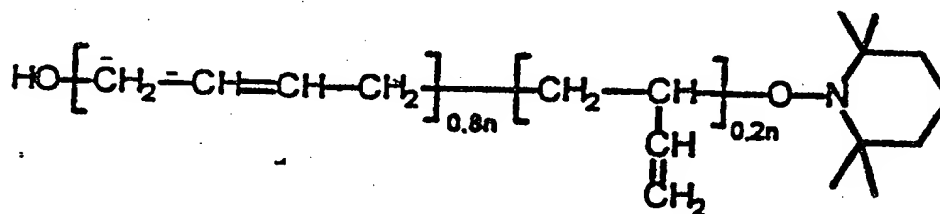
$\delta = 1.15$ ppm (doublet) 12 H of the CH_3 groups of TEMPO

$\delta = 3.55$ to 4.32 ppm (multiplet) $-\text{CH}_2\text{O}-$

$\delta = 4.8$ to 5.1 ppm (multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}_2$

$\delta = 5.25$ to 5.7 ppm (unresolved multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}-$
 15 (cis and trans) and $-\text{CH} = \text{CH}_2$

The integration allows the oligomer to be assigned the following formula:



in which $n = 30$.

$I_{\text{OH}} = 0.61$ meq/g, which corresponds to an average
 20 functionality in terms of hydroxyl functions of 1.03
 calculated from the \overline{M}_n obtained by GPC.

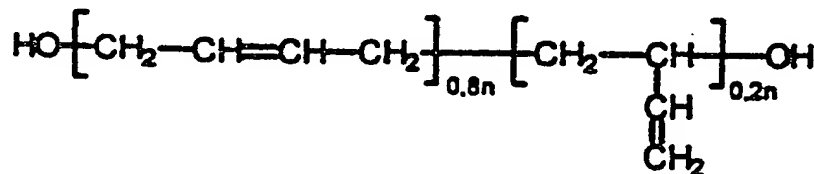
EXAMPLE 2

5 g of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-
hydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer obtained in
Example 1 are introduced into a 100 ml three-necked
5 flask fitted with a thermometer, a condenser and a
stirrer and containing 20 ml of acetic acid.

The mixture is heated to 80°C and 1 g of zinc
powder is then introduced in a single portion. After
reaction for 2 hours, the medium is filtered. The
10 filtrate is concentrated under reduced pressure to
constant weight. The residue is dissolved in hexane and
then extracted with 10% hydrochloric acid. The organic
phase is dried over sulphate and then evaporated under
reduced pressure at 40°C on a rotary evaporator.

15 4.8 g of a dihydroxytelechelic 1,3-butadiene
oligomer are obtained.

Proton NMR analysis indicates the
disappearance of the piperidyl ring and the integration
allows the oligomer to be assigned the following
20 formula:



in which $n = 30$.

$I_{\text{OH}} = 1.18 \text{ meq/g}$

\overline{M}_n (GPC) = 1700.

I_p = 1.7.

The average functionality in terms of OH functions, calculated from \overline{M}_n (GPC), is equal to 2.

5 **EXAMPLE 3 (NOT IN ACCORDANCE WITH THE INVENTION)**

The process is performed as in Example 1 but in the absence of TEMPO.

The following are introduced into the reactor used in Example 1

- 10 - 9.07 g of 30% aqueous hydrogen peroxide solution,
i.e. 0.08 mol of 100% H_2O_2 , and
- 33.7 g (i.e. 0.56 mol) of isopropanol.

The reactor is closed and then purged with nitrogen for 15 minutes.

- 15 54 g (i.e. 1 mol) of butadiene are then introduced into the reactor at $-40^\circ C$.

The reaction medium is heated to $130^\circ C$ and then maintained at this temperature for 1 h 30 min. During this time, the pressure changes from 26 bar to
20 16 bar. The reaction medium is cooled to room temperature and is then degassed. The crude reaction mixture is separated out after settling has taken place over 24 hours. The denser organic phase is recovered and then evaporated under reduced pressure at $40^\circ C$ in a
25 rotary evaporator, and then under a pressure of 0.01

bar at about 25°C. 35 g of a dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer are obtained, which product has the following physicochemical characteristics:

$$\overline{Mn} \text{ (GPC)} = 2800$$

5 $I_p = 2.8$

* 1H NMR

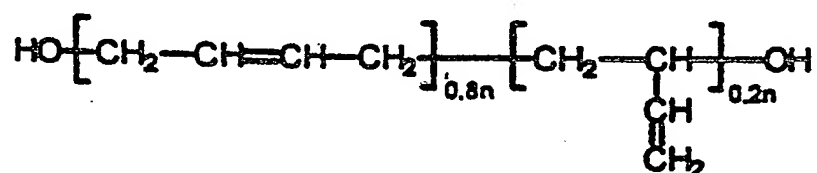
$\delta = 3.55$ to 4.2 ppm (multiplets) $-CH_2O-$

$\delta = 4.8$ to 5.1 ppm (multiplet) $-CH = CH_2$

$\delta = 5.25$ to 5.7 ppm (unresolved multiplet) $-CH = CH-$

10 (cis and trans) and $-CH = CH_2$

The integration allows the oligomer to be assigned the following formula:



in which $n = 52$

$$I_{OH} = 0.84 \text{ meq/g}$$

15 The average functionality in terms of OH functions, calculated from \overline{Mn} (GPC) is equal to 2.35.

EXAMPLE 4

* Recovery of the TEMPO according to the present invention.

20 250 g of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidyloxy-hydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer, prepared

according to Example 1 and having identical physicochemical characteristics, are treated at 165°C under a reduced pressure of 5 mbar in a thin-layer evaporator for 5 hours.

5 The product recovered almost quantitatively has the following physicochemical characteristics:

$$\overline{Mn} \text{ (GPC)} = 2200$$

$$I_p = 3.4$$

$$I_{OH} = 0.59$$

10 ¹H NMR analysis shows the total disappearance of the piperidyl ring.

 The average functionality in terms of OH functions, calculated from \overline{Mn} (GPC), is equal to 1.29.

15 The TEMPO is recovered in total at the head of the evaporator, in a purity of 80%, controlled by liquid chromatography on a Kromasil C18 column.

EXAMPLE 5

 The following are introduced into the reactor
20 used in Example 1:

 - 1.64 g (i.e. 0.01 mol) of azobisisobutyronitrile (referred to hereinbelow as AIBN),

 - 2.93 g (i.e. 0.019 mol) of TEMPO, and
25 - 43.7 g (i.e. 0.56 mol) of benzene.

The reactor is closed and then purged with nitrogen for 15 minutes. 54 g (i.e. 1 mol) of butadiene are then introduced into the reactor at -40°C. The reaction medium is heated to 130°C and then maintained at this temperature for 4 hours. During this time, the pressure remains constant at 27 bar. The reaction medium is cooled to room temperature and is then degassed. The crude reaction mixture is evaporated under reduced pressure at 40°C in a rotary evaporator, and then under a reduced pressure of 0.01 bar at about 25°C. 13.5 g of a 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl-telechelic 1,3-butadiene oligomer are obtained, which product has the following physicochemical characteristics:

\overline{M}_n (GPC) = 850

$I_p = 1.3$

* ^1H NMR

$\delta = 1.15$ ppm (doublet) 12H of the CH_3 groups of TEMPO

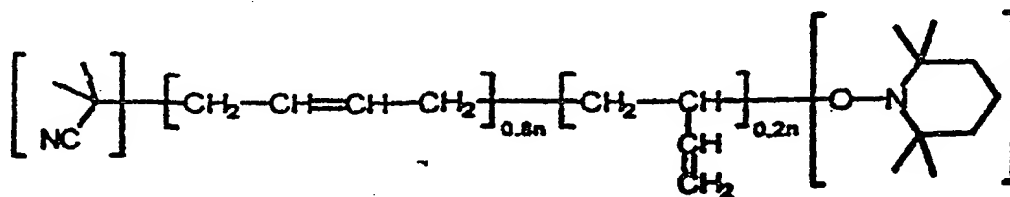
$\delta = 1.30$ ppm (multiplet) 6H of the CH_3 groups of AIBN

$\delta = 4.8$ to 5.1 ppm (multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}_2$

$\delta = 5.25$ to 5.7 ppm (unresolved multiplet) $-\text{CH} = \text{CH}-$ (cis and trans) and $-\text{CH} = \text{CH}_2$

$\delta = 4.20$ to 4.30 ppm (unresolved multiplet) aminoxyl termination.

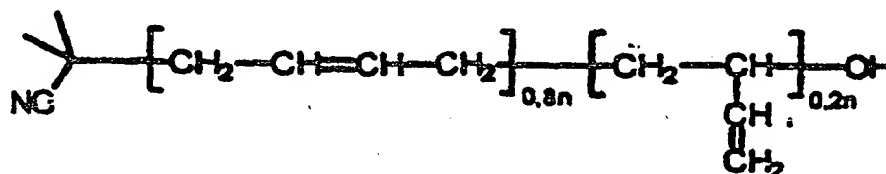
The integration allows the oligomer to be assigned the following formula:



in which $n = 10$.

EXAMPLE 6

The product of Example 5 is reduced with zinc in acetic acid medium according to the operating conditions of Example 2. A cyanohydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer is obtained. Proton NMR analysis indicates the disappearance of the piperidyl ring and the integration allows the oligomer to be assigned the following formula:



10 EXAMPLE 7 (NOT IN ACCORDANCE WITH THE INVENTION)

The process is performed as in Example 5, but without TEMPO.

The following are introduced into the reactor

- 1.64 g (i.e. 0.01 mol) of AIBN, and
- 15 - 43.7 g of benzene.

The reactor is closed and then purged with nitrogen for 15 minutes. 54 g (i.e. 1 mol) of butadiene

are then introduced into the reactor at -40°C . The reaction medium is heated to 130°C and then maintained at this temperature for 1 h 30 min. During this time, the pressure remains constant at 27 bar. The reaction medium is cooled to room temperature and is then degassed. The crude reaction mixture is evaporated under reduced pressure at 40°C in a rotary evaporator, and then under a reduced pressure of 0.01 bar at about 25°C . 15 g of a dicyanotelechelic 1,3-butadiene oligomer are obtained, which product has the following physicochemical characteristics:

$$\overline{M_n} \text{ (GPC)} = 1000$$

$$I_p = 2.3$$

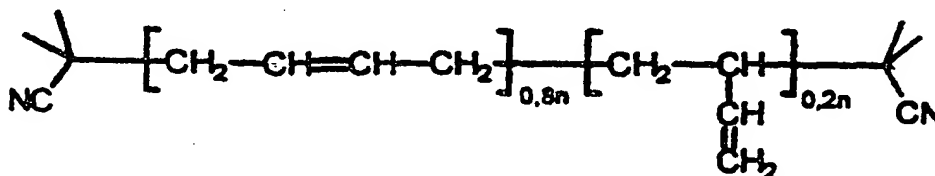
* ^1H NMR

$\delta = 1.30$ ppm (multiplet) 12H of the CH_3 groups of AIBN

$\delta = 4.8$ to 5.1 ppm (multiplet) $-\text{CH} = \underline{\text{CH}_2}$

$\delta = 5.25$ to 5.7 ppm (unresolved multiplet) $-\underline{\text{CH}} = \underline{\text{CH}}$ (cis and trans) and $-\underline{\text{CH}} = \text{CH}_2$

The integration allows the oligomer to be assigned the following formula:



in which $n = 18$.

EXAMPLES 8 AND 9

The process is performed as in Example 1 (same amount of reactants) but under different operating conditions.

5 These conditions and results obtained are reported in Table 1 below:

	Operating conditions		\overline{M}_n	Yield	I_p
	Temperature (°C)	Duration (hours)	(GPC)	(%)	
Example 8	120	4	1650	25	1.7
Example 9	110	4	1360	13	1.7

TABLE 1

10 EXAMPLE 10

* Use of the 2,2,6,6-tetramethylpiperidylloxyhydroxy-telechelic 1,3-butadiene oligomer obtained in Example 1 for the synthesis of a butadiene styrene diblock copolymer.

15 10 g of the oligomer obtained in Example 1 are introduced into a 100 ml three-necked flask fitted with a condenser, a stirrer and a nitrogen inlet, followed by 30 g of styrene.

The system is purged with nitrogen.

20 The reaction medium is heated to 130°C and then maintained at this temperature for 7 h 30 min.

After cooling, the reaction medium is poured into 500 ml of methanol.

The precipitated product is washed and then dried.

17.5 g of a product are obtained, this product having the following physicochemical characteristics:

$$\overline{M}_n \text{ (GPC)} = 4000$$

$$I_p = 1.7.$$

The starting oligomer has totally disappeared (GPC analysis).

10 * ^1H NMR

^1H NMR analysis allows the exact proportions of butadiene and styrene to be calculated from the peaks at 6.9 ppm (protons of the aromatic rings of styrene) and at 5.4 ppm and 5 ppm (ethylenic protons of the polybutadiene block).

The molar and mass percentages are as follows:

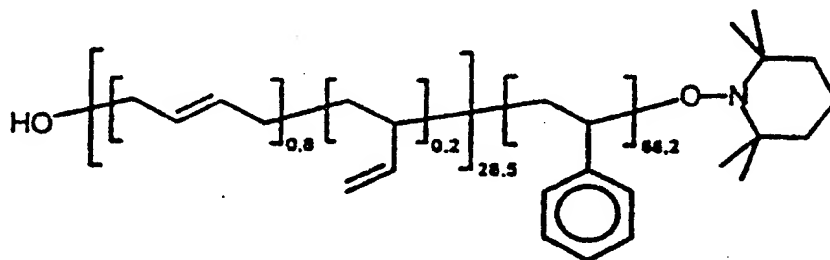
- molar percentage of butadiene: 31.5%
- mass percentage of butadiene: 19.3%

20 i.e. the composition of the block copolymer:

\overline{M}_n of the polybutadiene block: 1700

\overline{M}_n of the polystyrene block: 7100.

This block copolymer can be represented by the following formula:



Evaluation of the mechanical properties of the polyurethanes obtained with the dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomers obtained according to Examples 2 and 4.

- 5 Polyurethanes were prepared from the following products:
- PB2: dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer of Example 2
 - PB4: dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomer of
- 10 Example 4
- Poly Bd® R45HT and Poly Bd® R20TLM: dihydroxytelechelic 1,3-butadiene oligomers sold by the company Elf Atochem S.A.

15 These 4 oligomers were polycondensed with methylene diisocyanate (referred to hereinbelow as MDI) using a molar ratio of -NCO functions to -OH functions equal to 1.05.

The characteristics of the various starting oligomers and the amounts of MDI used for each test are

20 given in Table 2.

In this table:

- \overline{M}_n is the number-average mass determined

by GPC

- $I_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$

- I_{OH} is the hydroxyl index, expressed in
5 meq/g, determined by acetylation

- mass of MDI (in g) calculated per 50 g of
oligomer used:

OLIGOMER	\overline{M}_n	I_p	$I(OH)$ (meq/g)	Mass of MDI (g)
R45HT	2800	2.9	0.84	6.02
R20LM	1220	3	1.69	11.6
PB2	1700	1.7	1.18	8.24
PB4	2200	3.4	0.59	4.38

TABLE 2

Synthesis of polyurethanes

15 50 g of dihydroxytelechelic 1,3-diene
oligomer are loaded into a glass reactor fitted with a
mechanical stirrer, a thermocouple and a vacuum line.

The oligomer is degassed at 80°C under a
reduced pressure equal to 10 mbar for 1 hour. It is
20 then brought to 50°C.

The required mass of MDI as mentioned in
Table 2 is then added in a single portion.

The MDI was preheated to about 50°C, as was
the container used for the weighing (the melting point
25 of MDI being about 45°C). The reaction medium is

stirred under reduced pressure for 4 to 5 minutes so as to obtain a homogeneous, bubble-free mixture.

The reactor is opened and the mixture is poured into a stainless-steel mould 100 × 100 × 2 mm in size precoated with a demoulding agent.

The product is left for 24 hours at room temperature and then treated at 80°C in a ventilated oven for 24 hours and then for 48 hours at room temperature, after which standardized dumb-bells are cut out using a sample punch, on which the elongation at break ϵ (expressed in %) and the breaking strain σ (expressed in MPa) were measured according to ISO standard 527: 1993 type 1BA (1 kN measuring cell and traction speed equal to 5 mm/min).

The results obtained are collated in Table 3 below.

Table 3 also gives the content of insoluble material CI, expressed in %.

This content of insoluble material is obtained according to the following procedure:

About 1 g of polyurethane taken from a plate, synthesized as described above, are weighed into a round-bottomed flask, along with 100 ml of DMF. The mixture is refluxed for 24 hours.

The solution thus obtained is filtered and the insoluble polyurethane fraction is placed in a vacuum oven for 6 hours at 80°C.

The dried insoluble residue is then weighed

in order to determine the content of insoluble material by dividing by the mass of polyurethane initially introduced.

5	POLYURETHANE	MECHANICAL PROPERTIES		CI
	OBTAINED WITH:	ϵ (%)	σ (MPa)	(%)
	R 45 HT	120 \pm 20	0.97 \pm 0.1	80
	R 20 LM	138 \pm 24	0.96 \pm 0.1	85
	PB - 2	195 \pm 21	0.86 \pm 0.1	55
	PB - 4	192 \pm 23	0.89 \pm 0.1	62

10

TABLE 3

Although the invention has been described in conjunction with specific embodiments, it is evident that many alternatives and variations will be apparent to those skilled in the art in light of the foregoing description. Accordingly, the invention is intended to embrace all of the alternatives and variations that fall within the spirit and scope of the appended claims. The above references are hereby incorporated by reference.

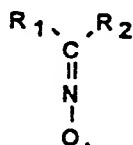
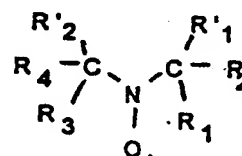
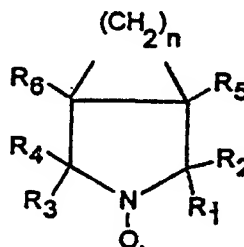
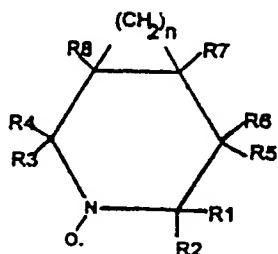
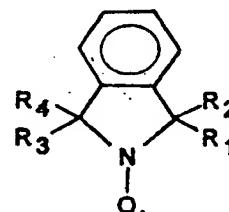
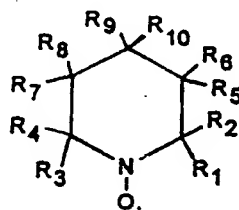
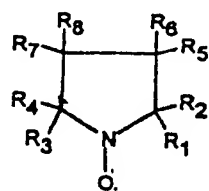
20

CLAIMS

1. Process for the preparation of telechelic 1,3-diene oligomers by controlled radical polymerization, the said process consisting in carrying
5 out the radical polymerization of at least one 1,3-diene, in dispersed medium, with a heat-sensitive initiator such as hydrogen peroxide in aqueous solution or an azodinitrile, the said process being characterized in that it is performed in the presence
10 of a stable free radical.

2. Process according to Claim 1, characterized in that the stable free radical is a stable nitroxide radical which comprises the =N-O[•] group.

15 3. Process according to Claim 2, characterized in that the stable nitroxide radical is chosen from the compounds represented by the following formulae:



in which R1, R2, R3, R4, R'1 and R'2, which may be identical or different, represent a halogen atom such as chlorine or bromine, a linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated hydrocarbon group having a carbon number ranging from 1 to 10, such as an alkyl, cycloalkyl or phenyl radical, or an ester group -COOR or an alkoxy group -OR, or a phosphate group -P(O)(OR)₂ in which R is a saturated aliphatic radical having a carbon number ranging from 1 to 3; and in which R5, R6, R7, R8, R9 and R10, which may be identical or different, can have the same meaning as R1, R2, R3, R4, R'1 and R'2 or alternatively can represent a hydrogen atom, a hydroxyl group -OH or an acid group such as -COOH, -P(O)(OH)₂ or -SO₃H.

4. Process according to either of Claims 2 and 3, characterized in that the stable nitroxide radicals are:

- 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidylloxy (PROXYL),
- 5 - 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylloxy, generally sold under the name TEMPO,
- N-tert-butyl-1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide,
- N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl
- 10 nitroxide,
- N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide,
- N-phenyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide,
- 15 - N-phenyl-1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide,
- N-1-(1-phenyl-2-methylpropyl)diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide.

5. Process according to one of Claims 2 to 4, characterized in that the stable nitroxide radical

20 is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidylloxy (TEMPO).

6. Process according to Claim 1, characterized in that the azodinitrile is 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN).

7. Process according to Claim 1,

25 characterized in that the 1,3-diene is 1,3-butadiene.

8. Process according to Claim 1, characterized in that the polymerization is carried out in dispersed medium by mixing the initiator and the

stable free radical in a solvent, followed by introducing the 1,3-diene, and the reaction medium thus obtained is then brought to a temperature of between 100°C and 150°C and preferably between 110°C and 135°C.

5 9. Process according to Claim 8, characterized in that it is performed at pressures ranging from 5 bar to 50 bar and preferably between 10 bar and 30 bar.

10 10. Process according to Claim 8, characterized in that the temperature is maintained for a period at least equal to 1 hour and preferably between 1 h 30 min and 6 hours.

15 11. Process according to either of Claims 1 and 8, characterized in that the molar amounts of initiator used are between 0.1% and 10%, and preferably between 0.2% and 4%, relative to the 1,3-diene used.

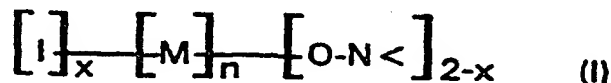
20 12. Process according to one of Claims 1, 8 and 11, characterized in that molar amounts of stable free radical are used such that the stable free radical/initiator molar ratio is between 0.05 and 5 and preferably between 0.1 and 2.5.

25 13. Process according to Claim 8, characterized in that the initiator is hydrogen peroxide in aqueous solution, the stable free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy, the 1,3-diene is butadiene and the solvent is isopropanol.

14. Process according to Claim 8, characterized in that the initiator is

azobisisobutyronitrile, the stable free radical is 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidyloxy, the 1,3-diene is butadiene and the solvent is toluene.

15. Telechelic 1,3-diene oligomers obtained according to any one of Claims 1 to 14, of formula:



in which x is between 1 and 2 and n is between 1 and 500,

I represents either a hydroxyl -OH, or a monovalent organic residue containing a nitrile group -CN, M represents a divalent 1,3-diene residue and >N-O- represents an alkoxyamine residue derived from a stable nitroxide radical.

16. Telechelic 1,3-diene oligomers of formula



in which x is between 1 and 2,

15 n is between 1 and 500,

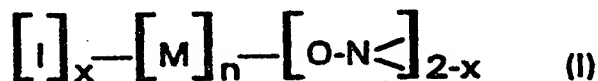
I represents either a hydroxyl -OH, or a monovalent organic residue containing a nitrile group -CN, M represents a divalent 1,3-diene residue, which are obtained by reduction with zinc in acetic medium of telechelic 1,3-diene oligomers of formula (I).

17. Monohydroxytelechelic 1,3-diene oligomers of formula



in which M represents butadiene, comprising not more than 20 mol% of double bonds of pendant vinyl type.

18. Process for recovering the stable nitroxide radical from telechelic 1,3-diene oligomers
5 of formula



in which x is between 1 and 2 and n is between 1 and 500,

I represents either a hydroxyl -OH, or a monovalent organic residue containing a nitrile group -CN, M
10 represents a divalent 1,3-diene residue and >N-O- represents an alkoxyamine residue derived from a stable nitroxide radical, characterized in that the said oligomer of formula (I) is heated to a temperature at least equal to 150°C and preferably between 160°C and
15 180°C, under reduced pressure.

19. Telechelic 1,3-diene oligomers obtained according to Claim 18, of formula



in which I is the residue of the initiator, X is the
20 residue of the initiator or of a dismutation reaction, and m is a number between 1 and 1000.

20. Use of telechelic 1,3-diene oligomers of

formula (I) for the preparation of di- or multiblock copolymers.

ABSTRACT

PROCESS FOR THE PREPARATION OF TELECHELIC 1,3-DIENE
OLIGOMERS BY CONTROLLED RADICAL POLYMERIZATION OF
1,3-DIENES IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL

The present invention relates to a process for the preparation of telechelic 1,3-diene oligomers consisting in carrying out the radical polymerization of at least one 1,3-diene with a heat-sensitive initiator, such as hydrogen peroxide in aqueous solution, in the presence of a stable nitroxide radical.

The invention also relates, as novel products, to the said telechelic 1,3-diene oligomers and to their use for producing di- or multiblock copolymers.